

1/9/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000591620

WPI Acc No: 1968-27027Q/ 196800

**Dispersible and slowly water-soluble cellulose ethers**

Patent Assignee: WOLFF & CO AG (WOLJ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 1518213	B					196800 B

Priority Applications (No Type Date): DE W38228 A 19641222

Abstract (Basic): DE 1518213 B

Cellulose ethers are kneaded with 5010 wt.% dissolved  
(poly)glyoxal, homogenised, extruded or rolled, dried and crushed.

Products are easily dispersed in H<sub>2</sub>O but dissolution is retarded,  
so that all components can be worked into mixtures easily. Treatment  
does not involve great additional expenditure and produces completely  
homogeneous cross-linking.

As size, thickener and protective colloid.

Treatment of swollen, caked (crude) ether, containing 40%  
moisture, is carried out immediately after neutralisation following  
etherification. Dried product can be subjected to heat treatment.

Title Terms: DISPERSE; SLOW; WATER; SOLUBLE; CELLULOSE

Derwent Class: A00

File Segment: CPI

51

Int. Cl.:

C 08 b, 11/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

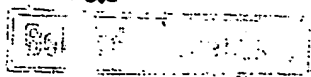
DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 39 b1, 11/20



10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1518 213

Aktenzeichen: P 15 18 213.5 (W 38228)

Anmeldetag: 22. Dezember 1964

Offenlegungstag: 22. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von dispergierbaren und verzögert in Wasser löslichen Zelluloseäthern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Wolf & Co. AG, 3030 Walsrode

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Junge, Dipl.-Ing. Ewald A., 3036 Bomlitz

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 6. 5. 1968

DT 1518213

Dr. Expl.

1518213

(3232)

Wolff & Co.  
Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Walsrode-Bomlitz      Hamburg, den 21. Dezember 1964

W 38228

Verfahren zur Herstellung von dispergierbaren  
und verzögert in Wasser löslichen Zelluloseäthern.

Wasserlösliche Zelluloseäther, wie z.B. Methylzellulose, Carboxymethylzellulose oder Hydroxyäthylzellulose haben in der Technik als Kleister, Verdickungsmittel oder als Schutzkolloide weitverbreitet Anwendung gefunden. Da die Zelluloseäther beim Eintragen in Wasser auf Grund ihrer ausgeprägten Hydrophilie zum Verklumpen neigen, bereitet das Auflösen dieser Stoffe in Wasser häufig große Schwierigkeiten; die Produkte quellen mehr oder weniger langsam auf und bilden Klumpen, welche sich ihrerseits nur langsam vollständig lösen. Da während der zur vollständigen Auflösung erforderlichen Zeit die Viskosität der Lösungen ständig zunimmt, muß zur Dispergierung und Auflösung ständig kräftig gerührt werden, was einen erheblichen Zeit- und Energieaufwand erfordert.

Zur Beeinflussung der Eigenschaften von Zelluloseäthern, insbesondere der Löslichkeit, Quellfähigkeit und Dispergierbarkeit, sind bereits zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Ausgehend von der Erkenntnis, daß wasserlösliche

900021/1032

BAD ORIGINAL

Zelluloseäther mit Dicarbonylverbindungen, beispielsweise Glyoxal oder Polyglyoxal, zu reagieren vermögen, und dabei eine Vernetzung der Zelluloseeinheiten hervorrufen, läßt sich durch Behandlung von Zelluloseäthern mit Glyoxal in wässriger Lösung, z.B. gemäß USA-Patentschrift 2 329 741, ein in Wasser unlösliches Produkt herstellen. Nach der USA-Patentschrift 2 879 268 wird durch Behandlung von in Aceton suspendierten Zelluloseäthern mit 0,005 bis etwa 5 Gew.% Formaldehyd oder Glyoxal ein Produkt erhalten, das beim Eintragen in Wasser eine verminderte Neigung zum Zusammenklumpen zeigt. Ferner kann man zur Herstellung von in Wasser leicht dispergierbaren, schnell quellenden und schnell in Lösung gehenden Zelluloseäthern diese z.B. gemäß deutscher Patentschrift 1 051 836 in feinzerteilter, pulveriger Form mit polyfunktionellen Verbindungen mit höchstens 4 C-Atomen zwischen den funktionellen Gruppen in Mengen von 0,001 bis 0,2 Mol je Grundmol Zelluloseäther behandeln.

Diese bekannten Verfahren besitzen eine Reihe von Nachteilen. Es werden dabei nämlich Produkte erhalten, die entweder in Wasser vollkommen unlöslich oder in Wasser leicht dispergierbar und besonders schnell löslich sind. Die Verwendung der letzteren Produkte verkürzt wohl die Auflösezeit, doch muß immer noch während des Auflösend, wegen der schnellen Viskositätssteigerung, unter großem Energieaufwand stark durchgerührt werden. Dies stört

909821/1032

insbesondere dann, wenn der Lösung weitere Stoffe zugefügt werden sollen. Weiterhin bewirkt die Behandlung von körnigen Zelluloseäthern in Acetonsuspension oder von feinzerteilten Zelluloseäthern in pulvriger Form nur eine Vernetzung der Oberfläche der Teilchen. Eine nachfolgende Zerkleinerung des behandelten trockenen Produktes zerstört die Wirkung der Behandlung weitgehend, weil dadurch in großem Umfang nicht vernetzte Oberflächen frei werden. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die endgültige Teilchengröße des Fertigproduktes bereits vor der Behandlung mit dem Vernetzungsmittel festzulegen und ggfs. entsprechend zu zerkleinern.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren liegt darin, daß für die Glyoxalbehandlung zusätzliche Verfahrensschritte erforderlich sind. Insbesondere müssen die Zelluloseäther bei den bekannten Verfahren zweimal, nämlich vor und nach dem Versetzen mit der Glyoxallösung getrocknet werden. Die erste Trocknung ist erforderlich, um aus der zusammenhängenden, etwa 40 bis 50 %  $H_2O$  enthaltenden Zelluloseäther ein pulvriges oder lockeres Material mit einem Wassergehalt von etwa 10 - 20 % zu erzeugen, damit die aufgespritzte Glyoxallösung jedes Teilchen benetzt; die zweite Trocknung erfolgt zur Durchführung der Vernetzung.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, wasserlösliche Zelluloseäther ohne großen zusätzlichen Aufwand während ihrer auf übliche Weise erfolgenden Herstellung so zu behandeln, daß sie sich zwar in Wasser leicht dispergieren lassen, aber danach noch nicht so gleich aufquellen und die Lösung verdicken. Die Auflösung und Verdickung soll vielmehr verzögert bzw. schlagartig erst nach Zugabe aller Komponenten zu der den Zelluloseäthern enthaltenden Mischung erfolgen, so daß gemäß dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung W 37 999 IVO/12 g mit Erfolg gearbeitet werden kann. Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren vorgeschlagen, das in einfacher und wirtschaftlicher Weise unter Vermeidung der aufgeführten Nachteile der bekannten Verfahren die Herstellung von wasserlöslichen Zelluloseäthern mit den beschriebenen, besonders vorteilhaften Eigenschaften ermöglicht. Überraschenderweise wurde gefunden, daß entgegen der Lehre der deutschen Patentschrift 1 051 836 auch die unmittelbar aus der Neutralisierungsstufe des Darstellungsverfahrens erhaltenen, ungetrockneten, gequollenen Rohäther erfolgreich mit Glyoxal behandelt werden können.

Es wird dementsprechend ein Verfahren zur Behandlung von wasserlöslichen Zelluloseäthern nach Durchführung der Verätherungsreaktion und nach Neutralisierung, gegebenenfalls nach Reinigung mit niederen Dialdehyden, vorzugsweise

909821/1032

-5-

BAD ORIGINAL

Glyoxal bzw. Polyglyoxal zur Erzielung einer reduzierten sowie pH-abhängigen Quell- und Lösegeschwindigkeit vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in die unmittelbar aus der Neutralisierungsstufe des Darstellungsverfahrens kommenden, mindestens etwa 40 Gew.% Feuchtigkeit enthaltenden, gequollenen, zusammenbackenden Rohäther, bzw. Reinäther, mindestens 5 Gew.% und bis zu 10 Gew.% Glyoxal bzw. Polyglyoxal in gelöster Form einknetet, anschließend die Masse nach Homogenisieren und Verdichten versträngt oder verwalzt und das erhaltene Produkt entweder erst zerkleinert und dann unter Erwärmung trocknet oder erst trocknet und dann zerkleinert. Abhängig von dem gewünschten Vernetzungsgrad und der Trocknungsmethode kann das getrocknete Produkt noch einer Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur unterzogen werden.

Diese Behandlung läßt sich im Rahmen des üblichen Herstellungsverfahrens für Zelluloseäther durchführen. Nach der Verätherung der Zellulose im alkalischen Bereich wird üblicherweise zur Neutralisierung des Gemisches eine Säure zugefügt. Der so erhaltene Rohäther, welcher gegebenenfalls noch gereinigt werden kann, enthält mindestens etwa 40 und im allgemeinen bis zu 60 % Feuchtigkeit. Dieser feuchte gequollene Zelluloseäther stellt eine zusammenhängende, brockenförmige Masse dar, welche unter Druck gegebenenfalls nach Abkühlung leicht plastifizierbar ist.

In diese Masse wird nun erfindungsgemäß bis zu 10 Gew.-% Glyoxal bzw. Polyglyoxal mit Hilfe einer geeigneten Knetvorrichtung, z.B. eines Werner-Pfleiderer-Kneters, eingearbeitet. Das Glyoxal bzw. Polyglyoxal wird dabei in geeigneter, vorzugsweise in wässriger oder alkoholischer Lösung verwendet. Durch das Durchkneten wird die Masse gründlich homogenisiert. Im Gegensatz zu der Behandlung von feinverteilten pulvrigen Zelluloseäthern erfolgt hierbei nicht nur eine oberflächliche, ungleichmäßige Verteilung der Vernetzungszentren, sondern es wird ein völlig einheitliches Produkt erhalten, welches durchgehend vernetzt ist. Die homogenisierte verdichtete Masse wird darauf versträngt oder verwalzt und zerkleinert. Anschließend wird die Masse auf herkömmliche Weise unter Erwärmen getrocknet. Es ist andererseits jedoch auch möglich, das erhaltene Produkt erst zu trocknen und dann, d.h. eventuell auch erst später bei Bedarf (z.B. bei Vorliegen eines bestimmten Kundenauftrags) auf den gewünschten Zerteilungsgrad zu zerkleinern.

Der Vernetzungsgrad und damit die reduzierte Quell- und Lösegeschwindigkeit des Zelluloseäthers hängt von der verwendeten Glyoxal- bzw. Polyglyoxalmenge sowie von der Dauer und der Temperatur des Trocknens bzw. der Wärmebehandlung ab. Mit steigender Glyoxalmenge und Temperatur, sowie längerer Erwärmdauer nimmt der Vernetzungsgrad zu und läßt sich durch entsprechende Wahl dieser Parameter

909821/1032

-7-



beeinflussen. Gegebenenfalls ist es deshalb auch günstig bzw. erforderlich, das getrocknete Produkt einer Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur zu unterziehen, z.B. dann, wenn im heißen Luftstrom bei nur kurzer Verweilzeit getrocknet wurde.

Im Gegensatz zu den bislang bekannten Verfahren wird also bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Zelluloseäther nicht erst getrocknet, mit Glyoxal behandelt und abermals getrocknet, sondern es reicht die übliche einmalige Trocknung aus. Dadurch wird eine erhebliche Vereinfachung des Verfahrens und damit eine bedeutende Kostensenkung erzielt.

Der wesentlichste Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht jedoch in der vollkommen homogenen Verteilung des Glyoxals, was zu einer vollständig gleichmäßigen Vernetzung des Zelluloseäthers führt, welche nicht auf die Oberfläche der Partikel beschränkt ist, wie sie bei der Besprühung von feinverteilten pulverigen Zelluloseäthern oder der Behandlung in Suspension ausschließlich erreicht wird. Das erfindungsgemäß hergestellte Produkt kann daher auch nach der Behandlung noch beliebig zerkleinert werden, ohne daß sich die Lösungseigenschaften dadurch ändern. Darüber hinaus ist die Quellfähigkeit der nach den bekannten Verfahren hergestellten Produkte viel größer, weil sie sich nach Durchbrechen der oberflächlichen Vernetzungsschicht durch das Wasser von unbehandelten Produkten nicht mehr

unterscheiden. Dagegen quellen die gemäß Erfindung behandelten Zelluloseäther viel langsamer, weil die Zelluloseeinheiten auch im Inneren der Teilchen miteinander durch Glyoxal verknüpft sind. Dieses Produkt läßt sich deshalb in Wasser leicht dispergieren, beginnt jedoch erst nach längerer Zeit zu quellen und sich zu lösen. Durch Erhöhung des pH-Wertes nimmt gleichzeitig die Lösegeschwindigkeit zu. Bei pH 10 bis 11 kann der so behandelte Zelluloseäther jedoch praktisch fast schlagartig in Lösung gebracht werden. Ein längeres Durchrühren der sich verdickenden Lösung beim Auflösen des Produktes entfällt damit. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind nur niedere Dialdehyde, vorzugsweise Glyoxal oder Polyglyoxal verwendbar. Andere, insbesondere mehrere C-Atome zwischen den funktionellen Gruppen enthaltende, bifunktionelle Verbindungen mit Hologenatomen oder Epoxygruppen als funktionelle Gruppe führen nur im Alkalischen zu einer irreversiblen Vernetzung, die auch durch Erhöhung des pH-Wertes auf 10 bis 11 nicht zerstört werden kann. Solche Produkte sind daher technisch vorteilhaft.

Zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen.

Beispiel 1

In 60 kg wasserfeuchte, gequollene kalte, bereits gereinigte Methylzellulose mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 60 Gew. % wurden 6 kg einer wässrigen 40%igen Glyoxallösung eingeknetet und die Masse in einer Strangpresse homogenisiert und verdichtet. Die extrudierte plastische Masse wurde zerkleinert und in einem Trommeltrockner mit einer Lufteingangstemperatur von 180°C bei einer Verweilzeit von 1 Stunde getrocknet. Als Produkt wurden 30 kg der behandelten Methylzellulose erhalten, welche einen Wassergehalt von etwa 10 Gew. % besaß.

Eine Probe dieses Produktes ließ sich in kaltem Wasser leicht dispergieren. Erst nach etwa einer halben Stunde setzte eine merkbare Quellung des Zelluloseäthers ein, welche langsam zunahm und schließlich zur Auflösung des Materials führte. Bei einer zweiten Probe wurde die Suspension, welche nach 20 Minuten noch keine Quellungserscheinungen zeigte, mit Ammoniak auf pH 10 gebracht. Die Methylzellulose löste sich dadurch augenblicklich auf.

Beispiel 2

1.000 kg neutralisierter, hochviskoser Roh-Carboxymethylzellulose (CMC) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 35 %, einem CMC-Gehalt von 38 % und einem Salzgehalt von 27 %, wurden mit 50 kg einer 40%igen wässrigen Glyoxal-Lösung

und 860 kg Wasser zu einer verformbaren plastischen Masse verknetet. Diese wurde anschließend auf einem Walzenstuhl homogenisiert, verdichtet und zu einem Fell verformt. Das gebildete Fell wurde getrocknet und anschließend zerkleinert und gesiebt. Die fertige Ware ließ sich in Wasser dispergieren, ohne daß zunächst eine merkbare Quellung eintrat. Erst nach 40 Minuten war eine merkbare Quellung zu beobachten. Wurde durch Zugabe von Ammoniak der pH-Wert auf 11 erhöht, trat fast augenblicklich Auflösung des Produktes ein.

### Beispiel 3

Methylzellulose wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Glyoxal behandelt, anschließend wurde jedoch die homogenisierte und verdichtete Masse auf einem Walzenstuhl zu einem Fell verarbeitet. Nach der Zerkleinerung wurde das Material in einem Trockenschrank auf 90°C erhitzt und nach verschiedener Behandlungsdauer wurden Proben entnommen. Diese Proben wurden in Wasser suspendiert um festzustellen, nach welcher Zeit eine merkbare Quellung der Methylzellulose eintritt.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

<u>Behandlungsdauer (min)</u>	<u>Zeit bis zum Eintritt einer merkbaren Quellung (min)</u>
60	24
90	38
120	55
150	65
180	68
210	71

Das Beispiel zeigt, daß man bei Anwendung einer bestimmten Glyoxalmenge und einer bestimmten Trocknungstemperatur durch Variation der Behandlungsdauer den Vernetzungsgrad und damit die Quellfähigkeit der Methylzellulose weitgehend vorherbestimmen kann.

Beispiel 4

Proben des Produktes des Beispiels 3 wurden eine Stunde lang verschieden hoch erhitzt, um den Einfluß der Temperatur auf den Vernetzungsgrad zu zeigen. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

<u>Behandlungstemperatur (°C)</u>	<u>Zeit bis zum Eintritt einer merkbaren Quellung (min.)</u>
80	19
90	24
100	53
110	55
120	75

Bei gegebener Glyoxalmenge und Erhitzungsdauer kann also durch die gewählte Temperatur der Vernetzungsgrad und damit wiederum die Quellfähigkeit weitgehend beeinflusst werden.

#### Beispiel 5

Wie in Beispiel 3 beschrieben, wurde Methylzellulose diesmal mit verschiedenen Glyoxalmengen behandelt und dann eine Stunde lang bei 100° erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

<u>Glyoxalmenge</u>	<u>Zeit bis zum Eintritt einer merkbaren Quellung (min.)</u>
5 %	33
7 %	55
10 %	64

Wie nicht anders zu erwarten, hängt die Quellfähigkeit in starken Maße von der verwendeten Glyoxalmenge ab. Mengen unter 5% führen zu einer ausreichenden Vernetzung nur noch dann, wenn man wirtschaftlich unzumutbar lange und hoch erhitzt. So betrug die Verzögerungszeit bei 2 % Glyoxal nach zweistündigem Erhitzen bei 100° nur 19 min. und bei 120° erst 26 min.

Beispiel 6

Zur Herstellung einer Malerpaste wurden 2,0 Teile einer wie beschrieben mit Glyoxal behandelten Methylzellulose mit einer Viskosität von 6000 cP in 2%iger Lösung in 31 Teilen Wasser suspendiert. Dazu wurden unter Rühren 54 Teile Kreide, 9 Teile Lithopone mit 30 % Zinksulfid, 4 Teile Titanweiß, 0,1 Teile Polyphosphat und 0,05 Teile eines Konservierungsmittels gegeben. Nach gründlicher Durchmischung wurde durch Zusetzen von Ammoniak der pH-Wert auf 10 bis 11 erhöht. Die Methylzellulose ging dadurch schlagartig in Lösung, wodurch sofort Verdickung zu einer homogenen Paste erfolgte.

Sofort nach Beendigung der Durchmischung wird durch Zusatz der Base die Vernetzung der erfindungsgemäß behandelten Methylzellulose zerstört, wodurch diese augenblicklich kolloid in Lösung geht. Hierin liegt ein besonders großer Fortschritt, weil dadurch in der Praxis nicht nur das Durchrühren der sich langsam verdickenden Mischungen entfällt, sondern darüber hinaus die Verweilzeit im Rührkessel gegenüber den herkömmlichen Verfahren erheblich gekürzt wird. Die Durchsatzmenge je Rührkessel kann infolge dessen auf das Vier- bis Zehnfache gesteigert werden.

ugs:eu.

909821/1032

BAD ORIGINAL

Wolff &amp; Co.

Walsrode-Bomlitz

Hamburg, den 21. Dezember 1964

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1. Verfahren zur Behandlung von wasserlöslichen Zellulose-  
äthern nach Durchführung der Verätherungsreaktion und  
nach Neutralisierung, gegebenenfalls nach Reinigung  
mit niederen Dialdehyden, vorzugsweise Glyoxal bzw.  
Polyglyoxal zur Erzielung einer verminderten bzw. ver-  
zögerten und pH-abhängigen Quell- und Lösegeschwindig-  
keit, dadurch gekennzeichnet, daß man unmittelbar in  
die aus der Neutralisierungsstufe des Darstellungs-  
verfahrens kommenden, mindestens etwa 40 Gew.% Feuchtig-  
keit enthaltenden, gequollenen, zusammenbackenden Roh-  
äther bzw. Reinäther mindestens 5 Gew.% und bis zu 10  
Gew.% Glyoxal bzw. Polyglyoxal in gelöster Form ein-  
knetet, anschließend die Masse nach Homogenisieren und  
Verdichten versträngt oder verwalzt und das erhaltene  
Produkt entweder erst zerkleinert und dann unter Er-  
wärmung trocknet oder erst trocknet und dann zerkleinert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das getrocknete Produkt einer Nachbehandlung bei  
erhöhter Temperatur unterzieht.

ugs:eu.

909821/1032

BAD ORIGINAL



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**